

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063860 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 5/18,
C08G 73/22, H05K 1/03 // C08L 79:04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019528
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 27 日 (27.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-434160
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2003-435671
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2004-155084 2004 年 5 月 25 日 (25.05.2004) JP
特願 2004-254049 2004 年 9 月 1 日 (01.09.2004) JP
特願 2004-263869 2004 年 9 月 10 日 (10.09.2004) JP

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堤 正幸 (TSUTSUMI, Masayuki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 前田 郷司 (MAEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 河原 恵造 (KAWAHARA, Keizo) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 吉田 武史 (YOSHIDA, Takefumi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 岡本 和文 (OKAMOTO, Kazutake) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 森野 盛雄 (MORINO, Morio) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 上村 彰一 (UEMURA, Shoichi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 永良 哲庸 (NAGARA, Akinobu) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 高橋 則子 (TAKAHASHI, Noriko) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 尾山 寛子 (OYAMA, Hiroko) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 倉原 俊次 (KURAHARA, Shunji) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP). 安井 潤 (YASUI, Jun) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルム

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a polyimide film suitable for use as a base material film of electronic components that excels in thermal stability, rigidity and high-frequency characteristics and also excels in heat distortion stability such that failure due to curling would not occur even when various functional layers are superimposed thereon while heating. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A polyimide film wherein the in-plane orientation coefficient of the film, measured by X-ray diffractometry, is in the range of 0.79 to 0.89, the difference between the degree of surface in-plane orientation with respect to one major surface of the film and the degree of surface in-plane orientation with respect to the other major surface of the film being 2 or less, and wherein the degree of curling of the film is 5% or less, is obtained by imidizing a polyimide precursor film of specified imidization ratio.

(57) 要約: 【課題】 耐熱性、剛性、高周波特性に優れ、かつ加熱しながら各種機能層を積層してもカールによる不具合が発生しない熱変形安定性に優れた電子部品の基材フィルムとして好適なポリイミドフィルムを提供すること。【解決手段】 X線回折法で測定される当該フィルムの面配向係数が0.79~0.89であり、かつフィルムの一方向の面の表面面配向度と他方向の面の表面面配向度の差が2以下であり、フィルムのカール度が5%以下であるポリイミドフィルムを特定のイミド化率を有するポリイミド前駆体フィルムをイミド化することで得る。

WO 2005/063860 A1



2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリイミドフィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリイミドフィルム、特に高周波対応の電子部品の基材として好適であり、かつ耐熱性に優れたポリイミドフィルムに関する。

背景技術

- [0002] 情報通信機器(放送機器、移動体無線、携帯通信機器等)、レーダーや高速情報処理装置などといった電子部品の基材の材料として、従来、セラミックが用いられていた。セラミックからなる基材は耐熱性を有し、近年の情報通信機器の信号帯域の高周波数化(GHz帯に達する)にも対応し得る。しかし、セラミックはフレキシブルでなく、薄くできないので使用できる分野が限定される。

- [0003] そのため、有機材料からなるフィルムを電子部品の基材として用いる検討がなされ、ポリイミドからなるフィルム、ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムが提案されている。ポリイミドからなるフィルムは耐熱性に優れ、また、強靱であるのでフィルムを薄くできるという長所を備える一方、高周波の信号への適用において、信号強度の低下や信号伝達の遅れなどといった問題が懸念される。ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムは、高周波にも対応し得るが、弾性率が低いのでフィルムを薄くできない点、表面への金属導体や抵抗体などとの接着性が悪いという点、線膨張係数が大きく温度変化による寸法変化が著しくて微細な配線をもつ回路の製造に適さない点等が問題となり、使用できる分野が限定される。このように、耐熱性、高周波対応、フレキシブル性を両立した基材用のフィルムは未だ得られていない。

一方、弾性率を高くしたポリイミドフィルムとして、ベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムが提案されている(特許文献1参照)。このポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを誘電層とするプリント配線板も提案されている(特許文献2、特許文献3参照)。

特許文献1:特開平6-56992号公報

特許文献2:特表平11-504369号公報

特許文献3:特表平11-505184号公報

- [0004] ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは従来のポリイミドフィルムに比べて耐熱性も優れているので、熱加工する時に発生するカールは抑制される傾向にあるが、電子機器の小型化、配線の高密度化が進むに伴い、更なる改良が求められている。また、ミリ波領域に達する超高周波への対応においては、従来報告されているポリイミドベンゾオキサゾールフィルムからなる基材を使用しても、セラミックからなる基材の使用に比べて劣る。具体的には、湿度に対するフィルムの特性の変化が大きく、高周波信号の伝送効率が低く、応答速度が遅い(パルス信号の立ち上がりが悪い)ため、ポリイミドフィルムを用いた回路の動作が高速化し難いという問題があり、更なる改良が求められている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、耐熱性、高周波対応、フレキシブル性をより高いレベルで保持し、電気特性特に湿度依存性の小さい有機材料からなるフィルムを提供することを目的とする。特に加熱しながら各種機能層を積層してもカールによる不具合が発生しない、熱変形安定性に優れたポリイミドフィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは鋭意検討した結果、特定の高次構造をもたせることによって、ポリイミドフィルムの誘電正接を従来になく低くすることができ、そのようなポリイミドフィルムが耐熱性、高周波対応、フレキシブル性を併せ持つことを見出して、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドフィルムであって、X線回折法で測定される当該フィルムの面配向係数が0.79〜0.89であり、かつ空洞共振摂動法によって測定されるフィルムの100GHzの比誘電率が2.7〜3.1であるポリイミドフィルム。

(2) 空洞共振摂動法により測定される当該フィルムの100GHzにおける誘電正接が0.0001〜0.03である請求項1に記載のポリイミドフィルム。

- (3) 空洞共振摂動法によって測定されるフィルムの1GHzの比誘電率が2.7～3.1であり、100GHzの比誘電率が2.6～3.0である請求項1、2いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- (4) フィルムの密度が $1.47\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項1～3いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- (5) 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドフィルムであって、170℃で7分間ヘリウムパージして予備乾燥した後のフィルムを直ちに500℃で10秒間加熱する間に揮発する高温での揮発水分量が5000ppm以下であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- (6) 120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 ϵ_{65}/ϵ_D が1.00～1.10の範囲であることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- (7) 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドフィルムであって、フィルムの一方の面(A面)の表面面配向度と他方の面(B面)の表面面配向度の差の絶対値が0～2であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- (8) 表面面配向度が高い方の面の表面面配向度が15以下である請求項1～7いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- (9) カール度が0%～5%である請求項1～8いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- (10) 芳香族ジアミン類が、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類である、請求項1～9のいずれかに記載のポリイミドフィルム。
- (11) 請求項1～10いずれかに記載のポリイミドフィルムを用いたことを特徴とするプリント配線基板用ベース基板。
- (12) 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリアミド酸の溶液を支持体上に流延塗布して乾燥するなどして得た、自己支持性を有するポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルム)をポリイミド化してポリイミドフィルムを得るポリイミドフィルムの製造方法において、ポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィ

フィルム)の一方の側(A面側)のイミド化率 A_{im} と他一方の側(B面側)のイミド化率 B_{im} とを下記式の関係を含めて満たすポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルム)を得て、該ポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルム)をイミド化することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

$$\text{式1; } |A_{im} - B_{im}| \leq 5$$

$$\text{式2; } 0 \leq A_{im} \leq 15$$

$$\text{式3; } 0 \leq B_{im} \leq 15$$

発明の効果

[0007] 本発明のポリイミドフィルムは、従来公知のポリイミドフィルムに比べて、高周波に対してより低損失であり、より応答速度が速いため(パルス信号の立ち上がりが良好)、本発明のポリイミドフィルムを用いてなる回路はより高速での動作が期待できる。同時に従来のポリイミドフィルムより高い剛性、強度、耐熱性も有するので、高周波数化された電子機器への使用やその他の電子機器への使用に好適であり、寸法精度の要求が厳しいフレキシブルプリント配線用銅貼基板(FPC)やテープ・オートメーテッド・ボンディング(TAB)用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして有用である。

また、本発明によれば、例えばポリアミド酸溶液からポリアミド酸フィルムを得る際の製造条件を制御してから該ポリアミド酸フィルムをイミド化することによって、ポリイミドフィルムの表裏の表面面配向度の差を小さくすると、カール度が5%以下である従来にはない熱変形安定性の優れたポリイミドフィルムを得ることができる。更に本発明のフィルムは、従来公知のポリイミドフィルムに比べて、乾燥時と湿潤時との比誘電率の比が一定範囲に入るものであり、本発明のフィルムを用いてなる回路は湿度依存性の小さい動作が期待できる。また、高温での揮発水分量が極めて少ないポリイミドフィルムが得られるので、基材フィルムとして各種電子部品積層体に用い高温で使用しても膨れや剥がれの発生を防止できる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明のポリイミドフィルムの実施の形態について詳細に説明する。

本発明のポリイミドフィルムは、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物

類とを反応させて得られるポリイミドからなり、特定の高次構造、特定の誘電特性、又は特定のカール度を持ったポリイミドフィルムである。

上述の「反応」は、まず、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸無水物類とを開環重付加反応に供してポリアミド酸溶液を得て、次いで、このポリアミド酸溶液から必要に応じてグリーンフィルムなどを成形した後に脱水縮合(イミド化)することによりなされる。

- [0009] 芳香族ジアミン類としては、例えば、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、
- [0010] 1, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロ

ロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

- [0011] 2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-メチルフェノキシ)- α , α -ジメチル

ベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-シアノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、

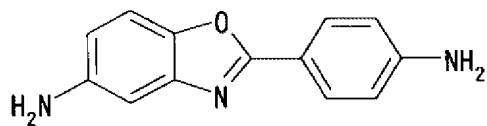
- [0012] 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2, 6-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリル、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類および上記芳香族ジアミン類の芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数1〜3のアルキル基又はアルコキシ基、シアノ基、又はアルキル基又はアルコキシ基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数1〜3のハロゲン化アルキル基又はアルコキシ基で置換された芳香族ジアミン類等が挙げられる。

該芳香族ジアミン類は、単独であっても二種以上を用いることも可能である。

- [0013] なかでも、耐熱性、強度、剛性が優れたポリイミドフィルムが得られることから、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類が好ましく、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、具体的には以下のものが挙げられる。

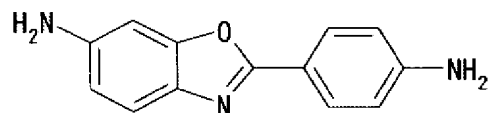
[0014] [化1]

5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



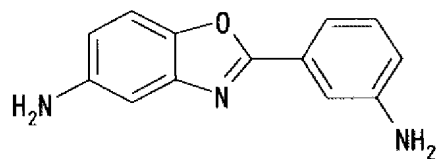
[0015] [化2]

6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



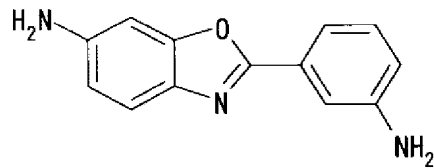
[0016] [化3]

5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



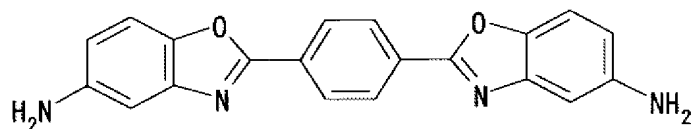
[0017] [化4]

6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



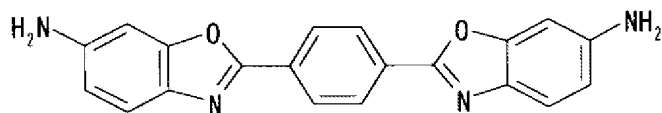
[0018] [化5]

2,2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)



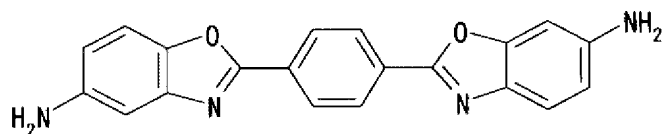
[0019] [化6]

2,2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)



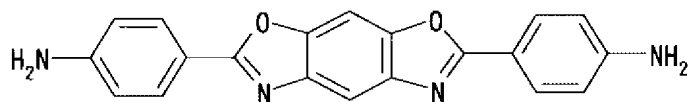
[0020] [化7]

1-(5-アミノベンゾオキサゾロ)-4-(6-アミノベンゾオキサゾロ)ベンゼン



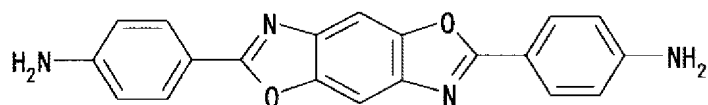
[0021] [化8]

2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



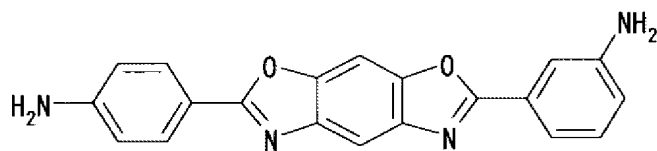
[0022] [化9]

2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



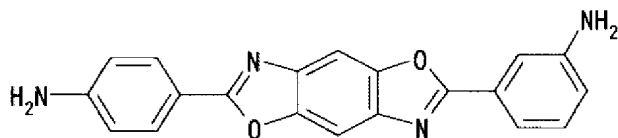
[0023] [化10]

2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



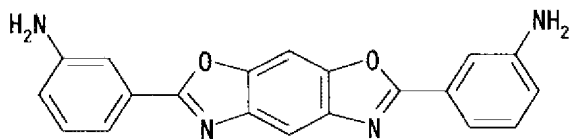
[0024] [化11]

2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



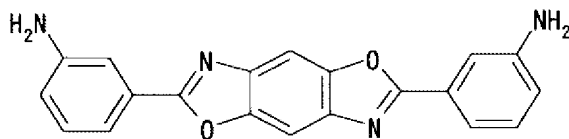
[0025] [化12]

2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



[0026] [化13]

2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール

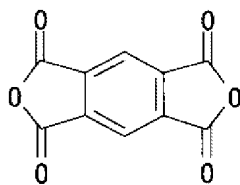


[0027] これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である(例; 上記「化1」～「化4」に記載の各化合物)。

[0028] 本発明において用いられるテトラカルボン酸無水物は芳香族テトラカルボン酸無水物類である。芳香族テトラカルボン酸無水物類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

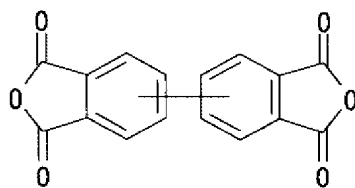
[0029] [化14]

ピロメリット酸無水物



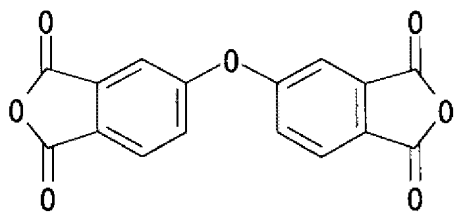
[0030] [化15]

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物



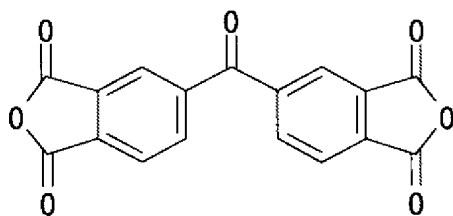
[0031] [化16]

4,4'-オキシジフタル酸無水物



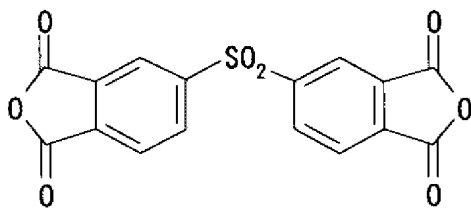
[0032] [化17]

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物



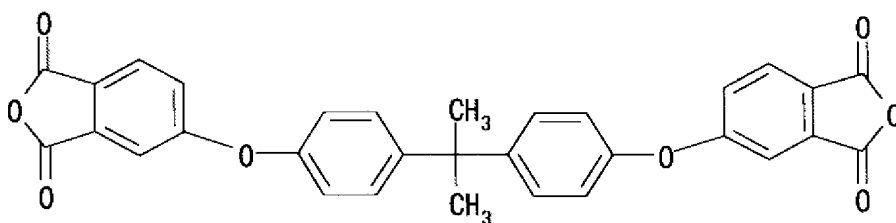
[0033] [化18]

3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物



[0034] [化19]

2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物



[0035] これらの芳香族テトラカルボン酸無水物類は単独でも二種以上を用いることも可能である。

本発明においては、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以下であれば下記に例示される非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類を一種又は二種以上を併用しても構わない。用いられる非芳香族テトラカルボン酸二無水物類としては、例えば、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサン-1-(1, 2), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2, 3

), 3-(2, 3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3-(2, 3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等である。これらの非芳香族テトラカルボン酸二無水物類は単独でも二種以上を用いることも可能である。

[0036] 本発明のポリイミドフィルムには、フィルム表面に微細な凹凸を形成するためのいわゆる滑剤を添加することが出来る。滑剤としては有機化合物および／又は無機化合物の0.01〜5 μ m程度の平均粒子径を有する微粒子を用いることが出来る。滑剤の添加量はフィルムの質量に対して0.01質量%〜3%程度である。本発明では耐熱性の高い無機粒子の使用が好ましく、さらにはアルミナ、シリカ、酸化チタンなどの金属酸化物粒子の使用が好ましい。

[0037] 本発明のポリイミドフィルムは、まず、(a)芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを溶媒中で縮合してポリアミド酸溶液を得て(以下、工程(a)ともいう。)、次いで、(b)ポリアミド酸溶液を支持体上に塗布して自己支持性がでる程度、具体的には乾燥後の全質量に対する残留溶媒量が25〜50質量%になる条件で乾燥することによりポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルムともいう)を得て(以下、工程(b)ともいう。)、次いで、(c)グリーンフィルムを最高温度100〜500℃で熱処理して、イミド化反応させる(以下、工程(c)ともいう。)ことにより製造される。

[0038] 上記工程(a)〜(c)において、必要によりフィルム(グリーンフィルムを含む)の延伸処理を行ってもよいが、その場合の面積倍率は、好ましくは9以下であり、より好ましくは5以下であり、さらに好ましくは2以下であり、なおさらに好ましくは延伸処理を行わない無延伸フィルムとするのが好ましい。ここで、無延伸フィルムとは、テンター延伸、ロール延伸、インフレーション延伸などによって機械的外力を意図的に加える延伸を行わずに得られるフィルムをいう。面積倍率が高すぎる場合には、ポリイミドフィルム

の表面面配向度が高くなりすぎ、フィルム表裏の表面面配向度の差を所定の範囲に制御しにくくなるとともに、熱処理(例えば、300℃以上)による配向性変化の影響を受けやすくなるため好ましくない。

[0039] 以下、本発明のポリイミドフィルムの製造方法(以下、単に本発明の製造方法という。)について詳説する。

[0040] <工程(a)>

芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重合してポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの質量が、通常5〜40質量%、好ましくは10〜30質量%となるような量が挙げられる。

[0041] ポリアミド酸を得るための重合反応(以下、単に「重合反応」ともいう)の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0〜80℃の温度範囲で、10分〜80時間連続して攪拌および／又は混合することが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、加圧したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両モノマーの添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の質量は、好ましくは5〜40質量%、より好ましくは10〜30質量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定(25℃)で、送液の安定性の点から、好ましくは10〜2000Pa・sであり、より好ましくは100〜1000Pa・sである。

[0042] 重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造する

のに有効である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封鎖剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。末端封鎖剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジアミン類1モル当たり好ましくは0.001〜1.0モルである。

[0043] <工程(b)>

ポリアミド酸溶液を塗布する支持体は、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形するに足る程度の平滑性、剛性を有していればよく、表面が金属、プラスチック、ガラス、磁器などであるドラム又はベルト状回転体などが挙げられる。また、適度な剛性と高い平滑性を有する高分子フィルムを利用する方法も好ましい態様である。中でも、支持体の表面は好ましくは金属であり、より好ましくは錆びなくて耐腐食に優れるステンレスである。支持体の表面にはCr、Ni、Snなどの金属メッキを施してもよい。支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スプレーコーティング、リバースコーティング、ダイコーティング、アプリータコーティング、ワイヤーバーコーティング等を含むが、これらに限られず、従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

[0044] 上記に代わる支持体として、金属板(箔、膜、プレート)を挙げることができる。すなわち、後述するポリイミドフィルムをプリント配線基板用ベース基板の製造に用いる場合の一製法として、前記ベース基板の金属層となるべき金属板を支持体として、そこにポリアミド酸溶液を塗布するのである。この場合のポリアミド酸溶液の塗布手段は特に限定されず、コンマコーター、ナイフコーター、ロールコーター、リバースコーター、ダイコーター、グラビアコーター、ワイヤーバー等公知の塗布手段を挙げることができる。

[0045] 工程(b)においては、得られるグリーンフィルムの全質量に対する残留溶媒量(質量%)は、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下であり、さらにより好ましくは35質量%以下である。該残留溶媒量が50質量%より大きくなる場合は、ハンドリング性に劣るため好ましくない。該残留溶媒量の下限は特に限定はない。

が、イミド化反応工程でのフィルム破断を防止するためには、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。該残留溶媒量は、TGA(熱質量分析)またはゲル浸透クロマトグラフ(GPC)等により、測定(算出)することができる。

- [0046] フィルム全質量に対する残留溶媒量が所定の範囲であるグリーンフィルム(自己支持性を有するポリアミド酸溶液のフィルム)を得るための乾燥条件としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミドやN-メチルピロリドンを用いる場合は、乾燥温度は、好ましくは70〜130℃、より好ましくは75〜125℃であり、さらに好ましくは80〜120℃である。乾燥温度が130℃より高い場合は、分子量低下がおこり、グリーンフィルムが脆くなりやすい。また、グリーンフィルム製造時にイミド化が一部進行し、イミド化工程時に所望の物性が得られにくくなる。また70℃より低い場合は、乾燥時間が長くなり、分子量低下がおこりやすく、また乾燥不十分でハンドリング性が悪くなる傾向がある。また、乾燥時間としては乾燥温度にもよるが、好ましくは10〜90分間であり、より好ましくは15〜80分間である。乾燥時間が90分間より長い場合は、分子量低下がおこり、フィルムが脆くなりやすく、また10分間より短い場合は、乾燥不十分でハンドリング性が悪くなる傾向がある。また、乾燥効率の向上または乾燥時の気泡発生抑制のために、70〜130℃の範囲で温度を段階的に昇温して、乾燥してもよい。そのような条件を達する乾燥装置も従来公知のものを適用でき、熱風、熱室素、遠赤外線、高周波誘導加熱などを挙げることができる。

熱風乾燥を行う場合は、グリーンフィルムを自己支持性が出る程度に乾燥する際に、グリーンフィルムの表裏面の表面面配向度の差を所定以下にするために、支持体の上面/下面の温度差を10℃以下、好ましくは5℃以下に制御するのが好ましく、上面/下面の熱風温度を個別にコントロールすることにより、当該温度差を容易に制御することができる。

- [0047] <工程(c)>

工程(b)で得られたグリーンフィルムを所定の条件でイミド化することでポリイミドフィルムを得ることができる。

イミド化の具体的な方法としては、従来公知のイミド化反応を適宜用いることが可能である。例えば、閉環触媒や脱水剤を含まないポリアミド酸溶液を用いて、必要により

延伸処理を施した後に、加熱処理に供することでイミド化反応を進行させる方法(所謂、熱閉環法)やポリアミド酸溶液に閉環触媒および脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒および脱水剤の作用によってイミド化反応を行わせる、化学閉環法を挙げることができる。

なお、本発明者らは、イミド化反応条件を特定条件にすることで得られるフィルムの面配向係数を特定の値にできるという新知見と、支持体から剥がしたグリーンフィルムをイミド化処理前にアニールを施すことでフィルムの密度をコントロールできるという新知見を得た(後述)。

[0048] 熱閉環法の加熱最高温度は、100～500℃が例示され、好ましくは200～480℃である。加熱最高温度がこの範囲より低いと十分に閉環されづらくなり、またこの範囲より高いと劣化が進行し、フィルムが脆くなりやすくなる。より好ましい態様としては、150～250℃で3～20分間処理した後に350～500℃で3～20分間処理する2段階熱処理が挙げられる。

[0049] 化学閉環法では、ポリアミド酸溶液を支持体に塗布した後、イミド化反応を一部進行させて自己支持性を有するフィルムを形成した後に、加熱によってイミド化を完全に行わせることができる。この場合、イミド化反応を一部進行させる条件としては、好ましくは100～200℃による3～20分間の熱処理であり、イミド化反応を完全に行わせるための条件は、好ましくは200～400℃による3～20分間の熱処理である。

[0050] 閉環触媒をポリアミド酸溶液に加えるタイミングは特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどといった脂肪族第3級アミンや、イソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどといった複素環式第3級アミンなどが挙げられ、中でも、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンが好ましい。ポリアミド酸1モルに対する閉環触媒の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.5～8モルである。

[0051] 脱水剤をポリアミド酸溶液に加えるタイミングも特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などといった脂肪族カルボン酸無水物や、無水安息香酸などといった芳香族カルボン酸無水物などが挙げられ、中でも、無水酢酸、

無水安息香酸あるいはそれらの混合物が好ましい。また、ポリアミド酸1モルに対する脱水剤の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.1〜4モルである。脱水剤を用いる場合には、アセチルアセトンなどといったゲル化遅延剤を併用してもよい。

[0052] 熱閉環反応であっても、化学閉環法であっても、支持体に形成されたポリイミドフィルムの前駆体(グリーンシート、フィルム)を完全にイミド化する前に支持体から剥離してもよいし、イミド化後に剥離してもよい。

[0053] 本発明のポリイミドフィルムは、X線回折法で測定される当該フィルムの面配向係数が0.79〜0.89であり、かつ空洞共振摂動法によって測定されるフィルムの100GHzの比誘電率が2.7〜3.1であるポリイミドフィルムである。また、高温での揮発水分量が5000ppm以下であるポリイミドフィルムである。また、フィルムの一方の面(A面)の表面面配向度と他方の面(B面)の表面面配向度の差の絶対値が0〜2である。

[0054] <フィルムの面配向係数>

本発明のフィルムは、X線回折法で測定される面配向係数が0.79〜0.89である。フィルムの面配向係数が0.79未満であると、フィルムの誘電正接が大きくなって高周波での使用に適さない。

面配向係数とはフィルムを構成する分子の高次構造を表現するパラメーターであって、フィルムを構成する分子のうち、高い秩序性を有する結晶部分において、その構成単位である結晶格子のある特定格子面が、フィルム面に対して配向している程度を数値化したものである。この数値が高いほど、前記特定格子面の向きとフィルム面の向きとの差が小さいことを意味する。本発明のポリイミドフィルムにおける「ある特定格子面」とは、 $2\theta = 21.8^\circ$ 付近の回折ピークを与える格子面である。フィルムの面配向係数の具体的な測定の操作は実施例の項に記載する。

[0055] 一般に、フィルムの面配向係数を制御する手段としては、グリーンフィルム成膜時の昇温プロファイルを調整したり、イミド化時に延伸を施したりする手段などが挙げられ、本発明のフィルムにも上記手段を適用し得る。たとえば、ポリイミドフィルムの面配向係数を高くするためには、グリーンフィルムに加える熱量を小さくしたり、イミド化反応中にフィルムを縦方向、横方向、あるいは縦横両方向に延伸したりする手段が挙げられる。逆に、ポリイミドフィルムの面配向係数を低くするためには、グリーンフィルムに

加える熱量を高くしたりする手段が挙げられる。また、本発明者らは、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)をイミド化する際の加熱条件により、得られるフィルムの面配向係数を制御し得る。フィルムの面配向係数を制御するための好ましい手段としては、イミド化時の加熱条件が挙げられる。例えば、以下のイミド化反応の加熱条件が好ましい。

イミド化の方法:熱閉環法による2段階の熱処理、

1段目の熱処理:150〜250℃で1〜10分間の処理、

2段目の熱処理:400〜600℃で0.1〜15分間の処理、

1段目の熱処理終了後から2段目の熱処理開始までの昇温条件:2〜7℃/秒。

[0056] <フィルムの密度>

本発明のフィルムは、密度勾配管法で測定される密度が1.47〜1.55g/cm³であることが好ましい。フィルムの密度が1.47未満であると、フィルムの誘電率が大きくなって高周波での使用に適さない。フィルムの密度の具体的な測定の操作は実施例の項に記載する。

[0057] フィルムの密度を制御する手段としては、グリーンフィルムの残溶媒量を高くしたり、イミド化時に延伸を施したりする手段などが挙げられ、本発明のフィルムにも上記手段を適用し得る。たとえば、ポリイミドフィルムの密度を高くするためには、グリーンフィルムに加える熱量を小さくしたり、イミド化反応中にフィルムを縦方向、横方向、あるいは縦横両方向に延伸したりする手段が挙げられる。逆に、ポリイミドフィルムの密度を低くするためには、グリーンフィルムに加える熱量を高くしたりする手段が挙げられる。また、本発明者らは、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)をイミド化処理前にアニールを施すことにより、得られるフィルムの密度を制御し得るという新たな知見を見出した。フィルムの密度を制御するための好ましい手段としては、イミド化処理前のアニールが挙げられる。例えば、以下のイミド化反応処理前のアニール条件が好ましい。

イミド化前のアニール方法:1段階のアニール処理

アニール処理:120〜150℃で1〜10分間の処理

昇温条件:0.5〜3℃/秒

[0058] <フィルムの誘電特性>

上記のような本発明のフィルムは、高周波に対して小さな比誘電率を呈するが故に

、高周波用途に適している。ここで、フィルムの比誘電率はフィルム面方向に入る信号に対して定義される。高周波対応の観点からはフィルムの比誘電率は小さい方が好ましい。比誘電率の下限は、高周波特性の観点からは小さいほど好ましいが、ポリイミドフィルムにおいて比誘電率を所定範囲以下にすると、他の物性、特に機械特性が著しく低下するために実用上好ましくない。空洞共振摂動法により測定される本発明のフィルムの100GHzにおける比誘電率は、2.60〜3.00である。好ましくは2.65〜2.90であり、更に好ましくは2.70〜2.80である。空洞共振摂動法により測定される本発明のフィルムの1GHzにおける比誘電率は、好ましくは2.70〜3.10である。好ましくは2.75〜3.00であり、更に好ましくは2.80〜2.90である。

本発明のフィルムの100GHzにおける誘電正接は小さい方が好ましく、0.01以下が好ましく、さらに0.003以下が好ましく、なおさらに0.001以下が好ましい。誘電正接の下限は特に定められるものではないが、フィルム製造上の観点から、例えば0.0001が挙げられる。本発明では、フィルムの比誘電率、誘電正接を空洞共振摂動法により測定する。具体的な測定の操作は実施例の項に記載する。

[0059] 本発明者らは、ポリイミドフィルムの密度と面配向係数の制御により当該フィルムの誘電特性を制御し得ることを新たに見出した。その他にフィルムの比誘電を制御し得る手段には、イミド化せずにポリアミド酸のままフィルムに残る化合物の割合（以下、「未反応ポリアミド酸の割合」ともいう）を調整する方法が挙げられる。たとえば、ポリイミドフィルムの比誘電率を高くするためには、未反応ポリアミド酸の割合を高くする手段が挙げられる。逆に、ポリイミドフィルムの比誘電率を低くするためには、未反応ポリアミド酸の割合を低くする手段が挙げられる。フィルムの誘電正接を制御し得る手段には、イミド化せずにポリアミド酸のままフィルムに残る化合物の割合（以下、「未反応ポリアミド酸の割合」ともいう）を調整したり、フィルムの密度を調整したりする手段が挙げられる。たとえば、ポリイミドフィルムの誘電正接を低くするためには、未反応ポリアミド酸の割合を低くしたり、フィルムの密度を高くしたりする手段が挙げられる。

[0060] <比誘電率の湿度依存性>

本発明のポリイミドフィルムは、120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RH

の恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 $\epsilon_{65} / \epsilon_D$ が1.00～1.10の範囲であることが好ましい。この範囲にすることによって、湿度依存性の少ない信頼性の高い電子回路基板の基材が得られる。この範囲にする手段としては、例えばフィルムの高温での揮発水分量を少なくする方法が挙げられる(後述)。

[0061] <高温での揮発水分量>

本発明のポリイミドフィルムは、不活性ガス雰囲気下、170℃で7分間保持して予備乾燥した後、500℃で10秒間加熱した場合における、前記500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分の、予備乾燥前のポリイミドフィルムに対する量(ppm)(以下、本明細書中においては、「高温での揮発水分量」と略することがある。)が10000ppm以下であることが好ましい。より好ましくは7000ppm以下であり、更に好ましくは4000ppm以下であり、特に好ましくは2500ppm以下である。

高温での揮発水分量が、10000ppmより大きい場合は、ボイド等の発生によるポリイミドフィルムの腫れが大きくなりすぎ、剥がれに伴う接触不良が発生しやすくなる。

「高温での揮発水分量」は少なければ少ないほど好ましいが、製造の容易性、コスト等を考慮すれば、実質的に不具合が生じない程度にすればよく、その下限としては、具体的には10ppm以上である。「高温での揮発水分量」の具体的な測定の操作は実施例の項に記載する。

[0062] 高温での揮発水分量が少ないポリイミドフィルムを得るためには、熱閉環法および化学閉環法のいずれにおいても、400℃以上の温度領域で、5分間以上滞留する温度プロファイルで熱処理する必要がある、好ましくは400℃～430℃の温度範囲で20分以上、より好ましくは430～460℃の温度範囲で10分間以上、さらに好ましくは460～500℃の温度範囲で5分間以上滞留する温度プロファイルである。グリーンフィルムに係る温度プロファイルで熱処理することにより、高温での揮発水分量が所定の範囲以下になるようにイミド化反応を進行させることができる。温度プロファイルの温度および時間の上限は特に限定はないが、フィルムの分解を回避するためには、温度は600℃以下、好ましくは550℃以下であり、生産性を考慮すれば、時間は60分間以下、好ましくは40分間以下、さらに好ましくは30分間以下である。

[0063] <カール度>

本発明のポリイミドフィルムは、芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重縮合させて得られるポリイミドからなる略平板状のフィルムであり、カール度が5%以下であることが好ましい。従来にない優れた熱変形安定性を有することも可能である。フィルムのカール度の具体的な測定の実施例の項に記載する。

[0064] <一方の面の表面面配向度と他方の面の表面面配向度の差>

本発明のポリイミドフィルムは、一方の面の表面面配向度と他方の面の表面面配向度の差が、0〜2であることが好ましく、より好ましくは0〜1.5であり、更に好ましくは0〜1である。

ポリイミドフィルムの表裏の表面面配向度の差が大きすぎる場合は、フィルム内に内在する応力の表裏の差が大きくなり、加熱処理等した場合にカールが発生しやすくなると考えられる。本発明においては、当該表面面配向度の差を2以下に制御することにより、ポリイミドフィルムのカール度が5%以下という、FPCやTAB用キャリアテープなどに適した熱変形安定性を達成することができる。一方の面の表面面配向度と他方の面の表面面配向度の差の具体的な測定の実施例の項に記載する。一方の面の表面面配向度と他方の面の表面面配向度の差とは、本発明のポリイミドフィルムの表裏のそれぞれについて表面面配向度を測定し、その差の絶対値で表されるものである。

[0065] 本発明のポリイミドフィルムにおいて、表面面配向度が高い方の面の表面面配向度は、好ましくは15以下であり、より好ましくは10以下である。本発明のポリイミドフィルムの表面面配向度が高い方の面の表面面配向度が15より大きくなる場合は、フィルム表裏の表面面配向度の差を所定の範囲に制御しにくくなるとともに、熱処理(例えば、300℃以上)による熱変形を受けやすくなる。

本発明のポリイミドフィルムの表面面配向度が高い方の面の表面面配向度の下限は特に限定されないが、フィルムの平面性の観点からは、好ましくは1以上であり、より好ましくは3以上であり、さらに好ましくは7.5以上である。

[0066] 工程(b)においてはグリーンフィルムを自己支持性が出る程度にまで乾燥する際に、溶媒の揮発する方向が空気に接する面に限られるためにグリーンフィルムの空気

に接している面(以下、A面ともいう。)の表面面配向度が、支持体に接する面(以下、B面ともいう。)の表面面配向度より高くなる傾向にあるが、フィルムの表裏の表面面配向度の差が2以下であるポリイミドフィルムを得るためには、表裏の表面面配向度の差の小さいグリーンフィルムを得ることが重要であり、そのために、例えば、ポリアミド酸溶液を支持体上にコーティングし、乾燥して自己支持性となったグリーンフィルムを得る際の乾燥条件を制御することで、表裏面の表面面配向度の差の小さいグリーンフィルムを得ることができる。

係るグリーンフィルムの表裏面の表面面配向度の差は、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1以下である。グリーンフィルムの表裏面の表面面配向度の差が1.7を超えると、ポリイミドフィルムの表裏面の表面面配向度の差を2以下に制御出来ない場合がある。

[0067] グリーンフィルムを自己支持性が出る程度に乾燥する際に、乾燥後の全質量に対する残留溶媒量を制御することにより表裏面の表面面配向度の差が所定の範囲のグリーンフィルムを得ることができる。具体的には、乾燥後の全質量に対する残留溶媒量は、好ましくは25〜50質量%であり、より好ましくは35〜50質量%である。当該残留溶媒量が25質量%より低い場合は、グリーンフィルムA面の表面面配向度が相対的に高くなり、表裏面の表面面配向度の差の小さいグリーンフィルムを得ることが困難になるばかりか、分子量低下により、グリーンフィルムが脆くなりやすい。また、50質量%を超える場合は、自己支持性が不十分となり、フィルムの搬送が困難になる場合がある。該残留溶媒量は、TGA(熱質量分析)等により、測定(算出)することができる。

[0068] ポリイミドフィルムの厚さは特に限定されないが、後述するプリント配線基板用ベース基板に用いることを考慮すると、通常1〜150 μm 、好ましくは3〜50 μm である。この厚さはポリアミド酸溶液を支持体に塗布する際の塗布量や、ポリアミド酸溶液の濃度によって容易に制御し得る。

[0069] 上記の製造方法によって得られるポリイミドフィルムは、表面面配向度がより大きい傾向にある面を巻内にして管状物に巻き取ることで、更にカール度の小さいポリイミドフィルムを得ることができる。

表面面配向度がより大きい傾向にある面を巻内にして管状物に巻き取る場合、その曲率半径は30mmから300mmの範囲とすることが好ましい。曲率半径がこの範囲を超えるとポリイミドフィルムのカール度が大きくなる場合がある。

[0070] 次に、上述したポリイミドフィルムを用いたプリント配線基板用ベース基板を説明する。

ここで、「プリント配線基板用ベース基板」とは、絶縁板の少なくとも片面に金属層を積層してなる構成の略平板状の基板である。積層される金属層は、エッチング等の加工によって回路を形成することが意図される回路用の金属層であってもよいし、特に後加工をせずに絶縁板と一緒に放熱等の目的に用いられる金属層であってもよい。

「プリント配線基板用ベース基板」の用途としては、FPC、TAB用キャリアテープ、COF用基材、CSP用基材等が、カール度が小さいという本発明のポリイミドフィルムの特徴を活かすことができるため好ましい。

[0071] ポリイミドフィルムの少なくとも片面に積層される金属は特に限定はなく、好ましくは銅、アルミニウム、ステンレス鋼などである。積層手段は特に問わず、以下のような手段が例示される。

- ・接着剤を用いて、ポリイミドフィルムに金属板を貼り付ける手段、
- ・ポリイミドフィルムに蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの真空コーティング技術を用いて金属層を形成する手段、
- ・無電解めっき、電気めっきなどの湿式メッキ法により金属層をポリイミドフィルムに形成する手段。

これらの手段を単独で、あるいは組み合わせることによってポリイミドフィルムの少なくとも片面に金属層を積層することができる。

[0072] なかでも、金属層を積層する方法としては、スパッタリングにより下地金属層を形成し、電気めっきにて厚付けする方法が好ましい態様として挙げられる。

この場合、下地金属としてはCu、Ni、Cr、Mo、Zn、Ti、Ag、Au、Fe等の単体又は合金を用いることができる。また、下地金属の上に導電化層としてCu等の良導体をさらにスパッタリングにて付着させてもよい。

下地層および導電化層の厚みは、好ましくは100～5000 Åである。

電気めっきする金属としては、Cuが好ましい。

- [0073] 金属層の厚さは特に制限はないが、当該金属層を回路用(導電性)とする場合には、その金属層の厚さは好ましくは1～175 μm であり、より好ましくは3～105 μm である。金属層を貼合わせたポリイミドフィルムを放熱基板として用いる場合には、金属層の厚さは、好ましくは50～3000 μm である。この金属層のポリイミドと接着される表面の表面粗さについては特に限定されないが、JIS B 0601(表面粗さの定義と表示)における、中心線平均粗さ(以下Raと記載する)および十点平均粗さ(以下Rzと記載する)で表示される値が、Raについては0.1 μm 以下、Rzについては1.00 μm 以下であるものがフィルムと金属層との接着性向上の効果が大きく好ましい。その中でも特にこれらの条件を同時に満足するものが好ましい。なお、RaおよびRzは小さいほど好ましいが、入手・加工の容易さからRaの下限は0.0001 μm 、Rzの下限は0.001 μm が例示される。

- [0074] 本発明で使用する金属層の表面には、金属単体や金属酸化物などといった無機物の塗膜を形成してもよい。また金属層の表面を、カップリング剤(アミノシラン、エポキシシランなど)による処理、サンドブラスト処理、ホーリング処理、コロナ処理、プラズマ処理、エッチング処理などに供してもよい。同様に、ポリイミドフィルムの表面をホーニング処理、コロナ処理、プラズマ処理、エッチング処理などに供してもよい。

実施例

- [0075] 以下、本発明の有効性を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

1. ポリアミド酸の還元粘度(η_{sp}/C)

ポリマー濃度が0.2g/dlとなるようにN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液をウベローデ型の粘度管により30℃で測定した。

2. ポリイミドフィルムのフィルム厚さ

フィルムの厚さは、マイクロメーター(ファインリ्यूフ社製、ミルトロン(R) 1245D)を用いて測定した。

3. ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

乾燥後のフィルムを長手方向(MD方向)および幅方向(TD方向)にそれぞれ長さ100mm、幅10mmの短冊状に切り出して試験片とし、引張試験機(島津製作所製オートグラフ(R)機種名AG-5000A)を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmで測定し、引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度を求めた。

[0076] 4. ポリイミドフィルムの線膨張係数(CTE)

下記条件で伸縮率を測定し、30〜300℃までを15℃間隔で分割し、各分割範囲の伸縮率/温度の平均値より求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製TMA4000S

試料長さ ; 20mm

試料幅 ; 2mm

昇温開始温度 ; 25℃

昇温終了温度 ; 400℃

昇温速度 ; 5℃/min

雰囲気 ; アルゴン

[0077] 5. ポリイミドフィルムの融点、ガラス転位温度

試料を下記条件でDSC測定し、融点(融解ピーク温度 T_{pm})とガラス転移点(T_{mg})をJIS K 7121に準拠して下記測定条件で求めた。

装置名 ; MACサイエンス社製DSC3100S

パン ; アルミパン(非気密型)

試料質量 ; 4mg

昇温開始温度 ; 30℃

昇温速度 ; 20℃/min

雰囲気 ; アルゴン

[0078] 6. ポリイミドフィルムの熱分解温度

熱分解温度は、十分に乾燥した試料を下記条件でTGA測定(熱天秤測定)して、5%質量減をもって規定した。

装置名 ; MACサイエンス社製TG-DTA2000S

パン ; アルミパン(非気密型)

試料質量 ; 10mg
昇温開始温度 ; 30℃
昇温速度 ; 20℃/min
雰囲気 ; アルゴン

[0079] 7. ポリイミドフィルムの面配向係数

測定対象のポリイミドフィルムを測定治具に装着して以下の条件にてX線回折測定を行って、 $2\theta = 21.8^\circ$ 付近に現れる回折ピークについての極点図を求めた。

装置名 ; (株)リガク製RINT 2100PC、多目的試料台

電圧、電流値 ; 40kV、40mA

測定法 ; 反射法および透過法

走査範囲 ; 反射法 α ; $15 \sim 90^\circ$ / 2.5° 間隔

β ; $0 \sim 360^\circ$ / 5° 間隔

反射法 α ; $0 \sim 15^\circ$ / 2.5° 間隔

β ; $0 \sim 360^\circ$ / 5° 間隔

スリット ; DS 0.1mm、SS 7mm、RS 7mm、

縦発散制限スリット 1.2mm

走査スピード ; 連続(360° / min)

検出器 ; シンチレーションカウンター

図1は、この極点図を模式的に表したものである。図中、2本の破線部における回折強度プロファイルからピーク半値幅(HMDおよびHTD)を求め、HMDおよびHTDの平均値をHa(単位:°)と定義した。尚、ピーク半値幅は、リガク製解析プログラムを用いて求めた。このようにして得られたHaから、ポリイミドフィルムの面配向係数を次式により算出した。

$$\text{面配向係数} = (180^\circ - \text{Ha}) \div 180^\circ$$

[0080] 8. ポリイミドフィルムの表面面配向度の差

表面面配向度は偏光ATRを用い、入射角 45° 、分解能 4cm^{-1} 、積算回数128回で測定を行った。 1480cm^{-1} 付近に現れるピーク(芳香環環振動)におけるMD方向の吸収係数(Kx)、TD方向の吸収係数(Ky)および厚み方向の吸収係数(Kz)をポ

リイミドフィルムの表裏それぞれについて求め、次式により表面面配向度を算出した。

$$\text{表面面配向度} = (K_x + K_y) / 2 \times K_z$$

また、本発明のポリイミドフィルム表裏の表面面配向度の差は次式に示すように、空気面側(A面)と支持体側(B面)との表面面配向度の差の絶対値により算出される。

$$\text{表面面配向度の差} = | \text{A面の表面面配向度} - \text{B面の表面面配向度} |$$

装置名;FT-IR (Digilab社製、FTS-60A/896)

一回反射ATRアタッチメント;golden gate MKII (SPECAC社製)

IRE;ダイヤモンド

入射角;45°

[0081] 9. ポリイミドフィルムのカール度

50mm×50mmの試験片をアルミナ・セラミック製の平板に設置し、400℃で10分間熱風処理した後の四隅のセラミック板からの距離(h_1 、 h_2 、 h_3 、 h_4 :単位mm)の平均値をカール量(mm)とし、次式からカール度を算出した。なお、用いたセラミック板自体のカール量は、0.1mm以下である。

$$\text{カール量(mm)} = (h_1 + h_2 + h_3 + h_4) / 4$$

$$\text{カール度(\%)} = 100 \times (\text{カール量mm}) / 35.36\text{mm}$$

[0082] 10. ポリイミドフィルムの体積抵抗率

JIS C2318準拠の方法にて、体積抵抗率を測定した。

11. ポリイミドフィルムの絶縁破壊電圧

JIS C2318準拠の方法にて、絶縁破壊電圧を測定した。

[0083] 12. ポリイミドフィルムの比誘電率

(試験片の作製)

ポリイミドフィルムを、必要厚みになる枚数重ね、300kgf/cm²の荷重を加えて圧着して1.6mm×1.5mm×75mmの角柱状試験片を作製した。

(試験片の測定)

上記試料についてアジレントテクノロジー社製、N5250Aミリ波PNAシリーズ・ネットワーク・アナライザを用い、空洞共振摂動法により1GHz〜100GHzの範囲での比誘電率、誘電正接を測定・記録した。

この角柱状試験片を用いて、乾燥サンプルおよび調湿サンプルを次の通り調製した。乾燥サンプルは、角柱状試験片を120℃、24hrsの条件で真空乾燥することで得た。また、調湿サンプルは、角柱状試験片を20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿することで得た。誘電特性測定は、乾燥もしくは調湿が終了次第、即座に測定を行うか、もしくは誘電特性測定実施までアルミ袋に窒素雰囲気下で保存することで、乾燥および調湿時のフィルム状態を保持させた。

(試験片の測定)

上記調湿した試料についてアジレントテクノロジー社製、N5250Aミリ波PNAシリーズ・ネットワーク・アナライザを用い、空洞共振摂動法により1GHz～100GHzの範囲での比誘電率、誘電正接を測定・記録した。なお、実施例5、6および比較例4、5については乾燥した試料についても100Hzでの比誘電率、誘電正接を測定・記録した。

[0084] 13. ポリイミドフィルムの密度

ポリイミドフィルムを、5mm×5mmのサイズに切り出し、密度測定に供した。この切り出しサンプルを、硝酸カルシウム水溶液で調製した密度勾配管に投入し、予め投入した密度が既知の標準フロートの位置と密度の検量線および5時間後のサンプル位置から、密度を測定した。なお、密度勾配管の液温は30℃である。

[0085] 14. ポリイミド前駆体フィルムの残溶媒量の測定方法

TGA装置(MACサイエンス社製TG-DTA2000S)を用い、ポリイミド前駆体フィルムを、窒素気流中にて、室温から10℃/分にて400℃まで昇温、400℃にて30分間保持した後の加熱質量減を測定し、その質量減少率を、質量減少は全て残溶媒が揮発したものと仮定して、残溶媒量(質量%)とした。

[0086] 15. ポリイミドフィルムの高温での揮発水分量

キューリーポイント型熱分解装置を用いて、GCMS法より、揮発水分量を求めた。

あらかじめ加熱乾燥処理した日本分析工業製500℃用パイロホイルに、試料(目安8mg)を精秤し(秤量値をA(mg)とする。)、熱分解装置内保温温度を170℃にセットして、試料ホイルを導入、7分間ヘリウムパージして、フィルム中に吸着している水を予備乾燥除去した。その後、直ちに発振操作により500℃で10秒で加熱した。その5

00℃での10秒間の加熱中にフィルムから揮発する水分について、GCMSで $m/z = 18$ の水イオンピークを検出した。このピーク面積を求め、絶対検量線法により発生水分量 $B(\mu g)$ を求めた。検量線は、無水硫酸ナトリウムによる脱水メタノールを調製試薬として、一定量の水を2水準以上添加した標準液を調製し、GCMSにより $m/z = 18$ のピーク面積を用いて作成した。このときに検量線を $y = ax + b$ (a :傾き、 b :切片、 y :発生水分量 $B(\mu g)$ 、 x :ピーク面積)とした。ポリイミドフィルムに対する高温での揮発水分量は次式により算出した。

$$\text{高温での揮発水分量(ppm)} = B(\mu g) / (A(\text{mg}) \times 1000)$$

熱分解GCMS条件

装置:HP5971A(HP社製GCMS)、JHS-3(日本分析工業社製熱分解装置)

カラム:PORAPLOT-Q(ジーエルサイエンス社製)、 $\phi 0.32\text{mm} \times 10\text{m}$

カラム温度:60℃一定

流量:He 0.7ml/min、スプリット導入

[0087] 16. ポリイミドフィルムの半田耐熱性、接点不良率

<接着剤の調製>

接着剤として、(A)ポリアミド樹脂(酸性分:ダイマー酸、アミン成分:ヘキサメチレンジアミン、酸価1.0、アミン価0)、(B)エポキシ樹脂I:4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрамethylбифенил(エポキシ当量:190)(C)エポキシ樹脂II.ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量:186)、(D)フェノール樹脂レゾールフェノール"CKM-1282"(昭和高分子(株)製)、(E)添加剤2-ヘプタデシルイミダゾールをそれぞれ50.0:8.0:12.0:29.5:0.5の割合(質量比)で配合し、接着剤を得た。

[0088] <ビルドアップ多層配線板の製造>

FR4の4層プリント配線板をコア層とし、図3、4に示されるビルドアップ多層プリント配線板を試作した。コア層表面の銅箔厚みは $25\mu\text{m}$ である。まずポリイミドフィルムの片面に接着剤溶液を塗布し、 $80^\circ\text{C} \times 40$ 分間にて乾燥させた。接着剤の乾燥膜厚は $25\mu\text{m}$ とした。ついで、コア基板の両面に接着剤を塗布したポリイミドフィルムを重ね真空ラミネータにて仮圧着し、次いで、 150°C に加熱した熱板プレスにて実加重20k

gf/cm²に30分間プレスした。穴開けにはYAGレーザーを用いた。ビア径は150 μ mである。穴開け後、デスミア処理を行い、水洗後に基板全面をプラズマ処理した後に、コンディショニング、触媒付与、活性化を経て、ホルマリン還元浴にて0.8 μ m厚の無電解銅メッキを行い、次いで硫酸銅メッキ浴にて電気厚付けメッキ・ビアフィルメッキを実施、表面をバフ研磨して平面性を確保した段階の銅箔厚みは15 μ mであった。パターン形成は25 μ m厚のドライフィルムレジストを、ラミネート、露光、現像し、塩化第二銅溶液にてエッチングした後にレジスト剥離、希硫酸洗浄を行い細線幅70 μ mの導体パターンを形成した。

[0089] <半田耐熱性>

第2ビルドアップ層形成は、ポリイミドフィルムに塗布する接着剤を15 μ mとした他は、第1ビルドアップ層と同様に行った。以上の工程を経て、両面に各2層のビルドアップ層を有する、合計8層の多層プリント配線板を得た。

得られた多層プリント配線板を、280℃に加熱した錫-銅-銀系の鉛フリー半田槽に10秒間浸漬し、剥離、膨れ等の有無を目視にて観察した。

次いで、エタック(R)温度サイクル試験装置(楠本化成(株)製)に装填して、-50℃の低温と150℃の高温との間を30分ごとに繰り返して加熱冷却させる加熱冷却サイクル試験を100時間実施、試験後に280℃に加熱した錫-銅-銀系の鉛フリー半田槽に10秒間浸漬し、剥離、膨れ等の有無を目視にて観察した。

[0090] <接点不良率>

得られた多層プリント配線板(25.4mm×25.4mm)に7mm×7mmの半導体チップをフェイスダウンボンディングにて搭載した。接点数は256である。

当該パッケージをエタック(R)温度サイクル試験装置(楠本化成(株)製)に装填し、-50℃の低温と150℃の高温との間を30分ごとに繰り返して加熱冷却させるサイクル試験を500時間行い、試験後に導通検査を行い、接続点の不良率を求めた。

[0091] (実施例1～4、比較例1～3)

<ポリアミド酸溶液の製造例1>

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、500質量部の5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールを入れた。次いで、9000質

量部のN-メチル-2-ピロリドンを加えて完全に溶解させてから、485質量部のピロメリット酸二無水物を加えて、25℃にて50時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液が得られた。この還元粘度(η_{sp}/C)は4.6dl/gであった。

<フィルムの製造例1>

このポリアミド酸溶液をステンレスベルトにコーティングし(スキージ/ベルト間のギャップは、650 μ m)、90℃にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、厚さ40 μ mのグリーンフィルムを得た。

得られたグリーンフィルムを、窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、表1記載の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する実施例1〜4、比較例1〜3のポリアミドフィルムを得た。得られた各ポリアミドフィルムの評価結果を表1に記載する。

[0092] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
イミド化反応 処理前の アニール条件	温度	℃	130	130	150	150	170	—	130
	時間	分	5	4	3	1	2	—	05
	昇温速度	℃/秒	1.0	0.6	1.5	1.3	1.8	—	0.7
二段目	一段目	温度	200	170	200	170	200	170	130
		時間	4	6	4	5	3	5	4
	昇温速度	℃/秒	5	3	5	4	5	3	2
	二段目	温度	500	450	450	450	450	380	450
		時間	2	7	6	5	5	10	5
厚さ			μ m	25	25	25	25	25	25
引張弾性率	MD	GPa	9	8.2	8	7.9	7.5	6.6	6.2
	TD	GPa	9	8	7.9	7.9	7.2	6.5	6.1
引張破断強度	MD	MPa	400	360	370	350	350	310	280
	TD	MPa	390	350	360	340	310	290	250
引張破断伸び	MD	%	25	28	29	32	30	47	58
	TD	%	24	26	28	30	27	44	55
線膨張係数	MD	ppm/℃	5	8	8	10	12	17	24
	TD	ppm/℃	4	6	7	8	10	15	20
融点		℃	無	無	無	無	無	無	無
ガラス転移温度		℃	無	無	無	無	無	無	無
熱分解温度		℃	620	610	600	590	610	590	590
面配向係数		—	0.87	0.83	0.82	0.79	0.81	0.78	0.75
密度		g/cm ³	1.53	1.51	1.49	1.48	1.46	1.46	1.45
体積抵抗率 $\times 10^{-16}$		Ω cm	2.0	1.8	1.6	1.3	1.0	0.9	0.9
絶縁破壊電圧		KV	6.5	6.8	6.3	6.1	5.2	4.3	3.8
比誘電率 (ϵ_{65})	1GHz	—	2.8	2.9	3.1	3.1	3.2	3.2	3.3
	10GHz	—	2.7	2.8	3.0	3.0	3.0	3.1	3.2
	100GHz	—	2.7	2.8	2.9	3.0	3.0	3.1	3.2
誘電正接	1GHz	—	0.006	0.007	0.012	0.015	0.043	0.060	0.060
	10GHz	—	0.004	0.005	0.010	0.011	0.036	0.051	0.053
	100GHz	—	0.001	0.003	0.006	0.008	0.032	0.040	0.045

MD: 縦方向(機械流れ方向)

TD: 横方向

[0093] (実施例5)

＜ポリアミド酸溶液の製造例2＞

窒素導入管, 温度計, 攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後, 5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(化1)450質量部と5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(化3)50質量部とを仕込んだ。次いで, N, N-ジメチルアセトアミド9100質量部を加えて完全に溶解させた後, ピロメリット酸二無水物485質量部を加え, 25℃の反応温度で40時間攪拌すると, 褐色で粘調なポリアミド酸溶液Aが得られた。このものの η_{sp}/C は4.0dl/gであった。

＜フィルムの製造例2＞

続いてこのポリアミド酸溶液をステンレスベルトに、スキージ/ベルト間のギャップを650 μm としてコーティングし、90℃にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離し厚み40 μm のグリーンフィルムを得た。このときのグリーンフィルムの残溶媒量は35質量%であった。

得られたグリーンフィルムを、連続式の乾燥炉に通し、170℃にて3分間熱処理した後、450℃まで、約70℃/分にて昇温し、450℃にて10分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、厚み25 μm の褐色のポリアミドフィルムを得た。得られたポリアミドフィルムの特性値を評価した。また、得られたポリアミドフィルムを用いビルドアップ多層配線板を製造し、半田耐熱性および接点不良率を評価した。それぞれの評価結果を表2に示す。

[0094] (実施例6)

熱処理の温度プロファイルを、表2に示したとおりにしたこと以外は実施例5と同様にして、ポリアミドフィルムおよびビルドアップ多層配線板を得て同様に評価を行い、結果を表2に示した。

[0095] (比較例4、5)

＜ポリアミド酸溶液の製造例3＞

窒素導入管, 温度計, 攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後, 5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(化1)450質量部と5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(化3)50質量部とを仕込んだ。次いで, N-メチルピロ

リドン9100質量部を加えて完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物485質量部を加え、25℃の反応温度で40時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液Bが得られた。このものの η_{sp}/C は4.1dl/gであった。

<フィルムの製造例3>

得られたポリアミド酸溶液を用い、熱処理の温度プロファイルを、表2に示したとおりにしたこと以外は実施例5と同様にして、ポリイミドフィルムおよびビルドアップ多層配線板を得て同様に評価を行った。評価結果を表2に示した。

高温での揮発水分量が10000ppm以下である、実施例5および6のポリイミドフィルムの半田耐熱性および接点不良性は良好であったが、比較例1および2においては加熱冷却サイクル試験後に半田耐熱テストではれが発生し、接点不良率も悪いものであった。

[0096] [表2]

			実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
ポリアミド酸ドープの溶媒			DMAc	DMAc	NMP	DMAc
GF残存溶媒量		質量%	35	32	38	41
熱処理	開始温度	°C	170	200	170	200
	昇温速度	°C/分	70	60	70	60
	到達温度	°C	450	480	450	380
	滞留時間	分	10	15	3	30
厚さ		μm	25	25	25	25
引張破断強度	MD	MPa	350	380	290	330
	TD	MPa	340	370	280	310
引張弾性率	MD	GPa	7.8	9.4	4	7.3
	TD	GPa	7.8	9.3	3.8	7
引張破断伸度	MD	%	32	26	61	49
	TD	%	33	27	57	46
線膨張係数	MD	ppm	6	3	23	19
	TD	ppm	4	4	21	17
融点		°C	無	無	無	無
ガラス転移温度		°C	無	無	無	無
熱分解温度		°C	610	623	585	610
高温での揮発水分量		ppm	4500	2300	12000	23000
ϵ_D (乾燥、100Hz)		—	2.9	2.7	3.1	3.2
ϵ_{65} (調湿、100Hz)		—	3.0	2.8	3.5	3.7
ϵ_{65}/ϵ_D		—	1.03	1.04	1.13	1.16
半田耐熱性	温度サイクル後		良好	良好	腫れ発生	腫れ発生
接点不良率	温度サイクル後		5.2	4.3	97	0.5

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

MD: 縦方向(機械流れ方向)

TD: 横方向

[0097] (実施例7)

<ポリアミド酸溶液の製造例4>

窒素導入管, 温度計, 攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後, 5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール500質量部を仕込んだ。次いで, N-メチル-2-ピロリドン9000質量部を加えて完全に溶解させた後, ピロメリット酸二無水物485質量部を加え, 25°Cの反応温度で15時間攪拌すると, 褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。このものの η_{sp}/C は4.0dl/gであった。

[0098] <フィルムの製造例4>

続いてこのポリアミド酸溶液をステンレスベルトに、スキージ/ベルト間のギャップを650μmとしてコーティングし、90°Cにて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性とな

ったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離し厚み40 μ mのグリーンフィルムを得た。このときのグリーンフィルムの残溶媒量は39%であった。

得られたグリーンフィルムを、連続式の乾燥炉に通し、170℃にて3分間熱処理した後、450℃まで、約70℃/分にて昇温し、450℃にて10分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、厚み25 μ mの褐色のポリアミドフィルムを得た。得られたポリアミドフィルムの特性値を評価した。また、得られたポリアミドフィルムを用いビルドアップ多層配線板を製造し、半田耐熱性および接点不良率を評価した。それぞれの評価結果を表3に示した。

[0099] (実施例8、比較例6、7)

熱処理の温度プロファイルを、表3に示したとおりにしたこと以外は実施例7と同様にして、ポリアミドフィルムおよびビルドアップ多層配線板を得て同様に評価を行った。評価結果を表3に示した。

[0100] [表3]

			実施例7	実施例8	比較例6	比較例7
GF残存溶媒量		質量%	39	33	35	42
熱処理条件	開始温度	℃	170	200	170	200
	昇温速度	℃/秒	70	60	70	60
	到達温度	℃	450	420	450	380
	滞留時間	分	10	15	3	30
厚さ		μ m	25	25	25	25
引張弾性率	MD	GPa	7.9	9.5	4.1	7.5
	TD	GPa	7.9	9.4	3.9	7.2
引張破断強度	MD	MPa	360	370	300	350
	TD	MPa	340	360	280	310
引張破断伸度	MD	%	30	25	58	47
	TD	%	31	24	55	44
線膨張係数	MD	ppm	5	4	24	17
	TD	ppm	3	3	20	15
融点		℃	無	無	無	無
ガラス転移温度		℃	無	無	無	無
熱分解温度		℃	610	625	590	620
高温での揮発水分率		ppm	4800	2200	12000	23000
半田耐熱性 (温度サイクル後)			良好	良好	腫れ発生	腫れ発生
接点不良率 (温度サイクル後)			5.2	4.3	97	0.5

MD:縦方向(機械流れ方向)

TD:横方向

[0101] (実施例9～11、比較例8～10)

得られたグリーンフィルムを、窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、表4記載の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた以外は実施例7と同様にして、ポリイミドフィルムを得て同様に評価を行った。評価結果を表4に示した。

[0102] [表4]

				実施例9	実施例10	比較例8	比較例9	比較例10
イミ ジ 化	一段目	温度	℃	170	200	170	200	130
		時間	分	3	2	3	1	3
	昇温速度	℃/秒		3	6	0.5	3	2
	二段目	温度	℃	450	500	380	380	450
時間		分	7	1	5	10	5	
厚さ		μm		25	25	25	25	25
引張弾性率	MD	GPa		7.9	9.0	4.1	7.5	6.2
	TD	GPa		7.9	9.0	3.9	7.2	6.1
引張破断強度	MD	MPa		350	380	300	350	280
	TD	MPa		340	370	280	310	250
引張破断伸度	MD	%		25	25	58	47	20
	TD	%		24	24	55	44	15
線膨張係数	MD	ppm		6	5	24	17	12
	TD	ppm		5	4	20	15	10
融点		℃		無	無	無	無	無
ガラス転移温度		℃		無	無	無	無	無
熱分解温度		℃		610	620	590	620	590
面配向係数		—		0.82	0.87	0.75	0.78	0.77
体積抵抗率		×10 ¹⁶ Ωcm		1.5	2.0	0.9	1.0	1.0
絶縁破壊電圧		KV		6.8	6.5	4.2	3.8	5.1
比誘電率(ε ₆₅)	1GHz	—	3.0	2.8	3.2	3.1	3.2	
	10GHz	—	2.9	2.7	3.0	3.0	3.1	
	100GHz	—	2.8	2.7	2.9	2.9	3.1	
誘電正接	1GHz	—	0.008	0.006	0.060	0.041	0.060	
	10GHz	—	0.006	0.004	0.058	0.035	0.051	
	100GHz	—	0.002	0.001	0.050	0.032	0.045	

MD:縦方向(機械流れ方向)

TD:横方向

[0103] (実施例12)

<ポリアミド酸溶液の調製例5>

実施例7と同様の方法でポリアミド酸溶液を得た。

<フィルムの製造例5>

続いてこのポリアミド酸溶液をステンレスベルトにスキージ/ベルト間のギャップを

650 μ mとしてコーティングし、3つの熱風式乾燥ゾーンにて90°C×20分、90°C×20分、90°C×20分間乾燥した。

乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離し厚み40 μ mのグリーンフィルムを得た。得られたグリーンフィルムを、連続式の乾燥炉に通し、170°Cにて3分間熱処理した後、450°Cまで、約20秒間にて昇温し、450°Cにて7分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、厚み25 μ mの褐色のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの特性値を表5に示す。

[0104] (実施例13、14、比較例11～14)

ポリアミド酸溶液をステンレスベルトにコーティングした後に、3つの熱風式乾燥ゾーンの温度×時間を表5に示したとおりにした以外は、実施例12と同様にしてグリーンフィルムを得て、更に実施例12と同様に熱処理してポリイミドフィルムを得た。

実施例13および14のポリイミドフィルムの特性値を表5に、比較例11～14のポリイミドフィルムの特性値を表6に示した。

[0105] [表5]

			実施例11	実施例12	実施例13
グリーン フィルム 製造条件	温度-1	℃	90	90	110
	温度-2	℃	90	100	110
	温度-3	℃	90	120	110
	時間 (1~3)	分	各20	各10	各10
GFの残留溶媒量		質量%	41.7	35.1	35.3
厚さ		μm	24	25	25
引張弾性率		GPa	6.8	6.4	7.2
引張破断強度		MPa	450	480	500
引張破断伸度		%	35	31	30
線膨張係数		ppm	3	2	4
融点		℃	無	無	無
ガラス転移温度		℃	無	無	無
表面面配向度	B面	—	8.772	8.000	7.813
	A面	—	9.615	8.929	9.259
表面面配向度の差 A-B		—	0.843	0.929	1.446
カール度	mm		1.0	1.2	1.5
	%		2.8	3.4	4.2

MD:縦方向(機械流れ方向)

TD:横方向

[0106] [表6]

			比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
グリーン フィルム 製造条件	温度-1	℃	100	130	120	150
	温度-2	℃	120	130	140	150
	温度-3	℃	130	130	150	150
	時間 (1~3)	分	10	10	5	5
GFの残留溶媒量		質量%	32.0	30.4	24.7	23.5
厚さ	μm		24	25	25	24
引張弾性率	GPa		6.5	5.8	5.5	5
引張破断強度	MPa		420	350	360	320
引張破断伸度	%		27	15	12	5
線膨張係数	ppm		3	15	12	38
融点	℃		無	無	無	無
ガラス転移温度	℃		無	無	無	無
表面面配向度	B面	—	5.882	4.762	3.704	4.000
	A面	—	9.091	7.143	6.250	7.692
表面面配向度の差 A-B		—	3.209	2.381	2.546	3.692
カール度	mm		6.0	10.0	>10	>10
	%		17.0	28.0	>28	>28

MD: 縦方向(機械流れ方向)

TD: 横方向

産業上の利用可能性

[0107] 本発明のフィルムは、従来公知のポリイミドフィルムに比べて、高周波に対してより低損失であり、より応答速度が速いため(パルス信号の立ち上がりが良好)、高周波数化された電子機器への使用されるフレキシブルプリント配線用銅貼基板(FPC)やテープ・オートメーテッド・ボンディング(TAB)用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして有用である。また、乾燥時の比誘電率と吸湿時の比誘電率の差が少なく、高温での揮発水分量が極めて少なく高温で使用した場合に膨れや剥がれの発生を防止できるので、高い信頼性の要求される電子機器への使用される基板の基材フィルムとして有用である。

また、本発明のポリイミドフィルムは、カール度が5%以下である従来にない熱変形安定性の優れたフィルムであり、かつ従来のポリイミドフィルムと同様に、高い剛性、強度、耐熱性をも有するので、寸法精度の要求が厳しいフレキシブルプリント配線用銅貼基板(FPC)やテープ・オートメーテッド・ボンディング(TAB)用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして好適に使用される。

図面の簡単な説明

[0108] [図1]ポリイミドフィルムのX線回折極点図を模式的に表す。

[図2]ポリイミドフィルムのカール度を測定方法を示した模式図である。(a)は上面図であり、(b)は熱風処理前の(a)におけるa-aで示される断面図であり、(c)は熱風処理後の(a)におけるa-aで示される断面図である。

[図3]ビルドアップ多層配線板製造における第一ビルトアップ層を形成する工程を示す概略図である。

[図4]ビルドアップ多層配線板製造における第二ビルトアップ層を形成する工程を示す概略図である。

符号の説明

- [0109]
- 1 ポリイミドフィルムの試験片
 - 2 アルミナ・セラミック板
 - 3 1コア基板
 - 4 2コア基板導体パターン
 - 5 3接着剤層
 - 6 4耐熱フィルム(ポリイミドフィルム)
 - 7 5ビルドアップ導体層

請求の範囲

- [1] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドフィルムであって、X線回折法で測定される当該フィルムの面配向係数が0.79〜0.89であり、かつ空洞共振摂動法によって測定されるフィルムの100GHzの比誘電率が2.7〜3.1であるポリイミドフィルム。
- [2] 空洞共振摂動法により測定される当該フィルムの100GHzにおける誘電正接が0.0001〜0.03である請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [3] 空洞共振摂動法によって測定されるフィルムの1GHzの比誘電率が2.7〜3.1であり、100GHzの比誘電率が2.6〜3.0である請求項1、2いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [4] フィルムの密度が $1.47\text{g}/\text{cm}^3$ 〜 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項1〜3いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [5] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドフィルムであって、170℃で7分間ヘリウムパージして予備乾燥した後のフィルムを直ちに500℃で10秒間加熱する間に揮発する高温での揮発水分量が5000ppm以下であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- [6] 120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 $\epsilon_{65} / \epsilon_D$ が1.00〜1.10の範囲であることを特徴とする請求項1〜5いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [7] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドフィルムであって、フィルム的一方の面(A面)の表面面配向度と他方の面(B面)の表面面配向度の差の絶対値が0〜2であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- [8] 表面面配向度が高い方の面の表面面配向度が15以下である請求項1〜7いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [9] カール度が0%〜5%である請求項1〜8いずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [10] 芳香族ジアミン類が、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類である、

請求項1〜9のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

[11] 請求項1〜10いずれかに記載のポリイミドフィルムを用いたことを特徴とするプリント配線基板用ベース基板。

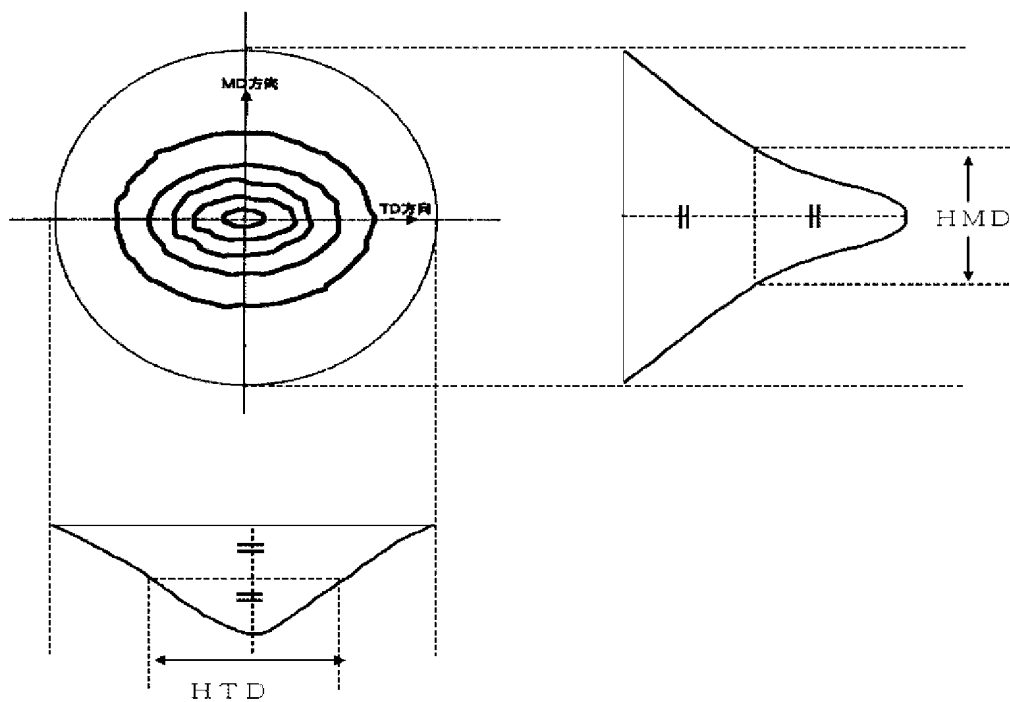
[12] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミド酸の溶液を支持体上に流延塗布して乾燥するなどして得た、自己支持性を有するポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルム)をポリイミド化してポリイミドフィルムを得るポリイミドフィルムの製造方法において、ポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルム)の一方の側(A面側)のイミド化率 A_{im} と他一方の側(B面側)のイミド化率 B_{im} とを下記式の関係を全て満たすポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルム)を得て、該ポリイミド前駆体フィルム(グリーンフィルム)をイミド化することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

$$\text{式1; } |A_{im} - B_{im}| \leq 5$$

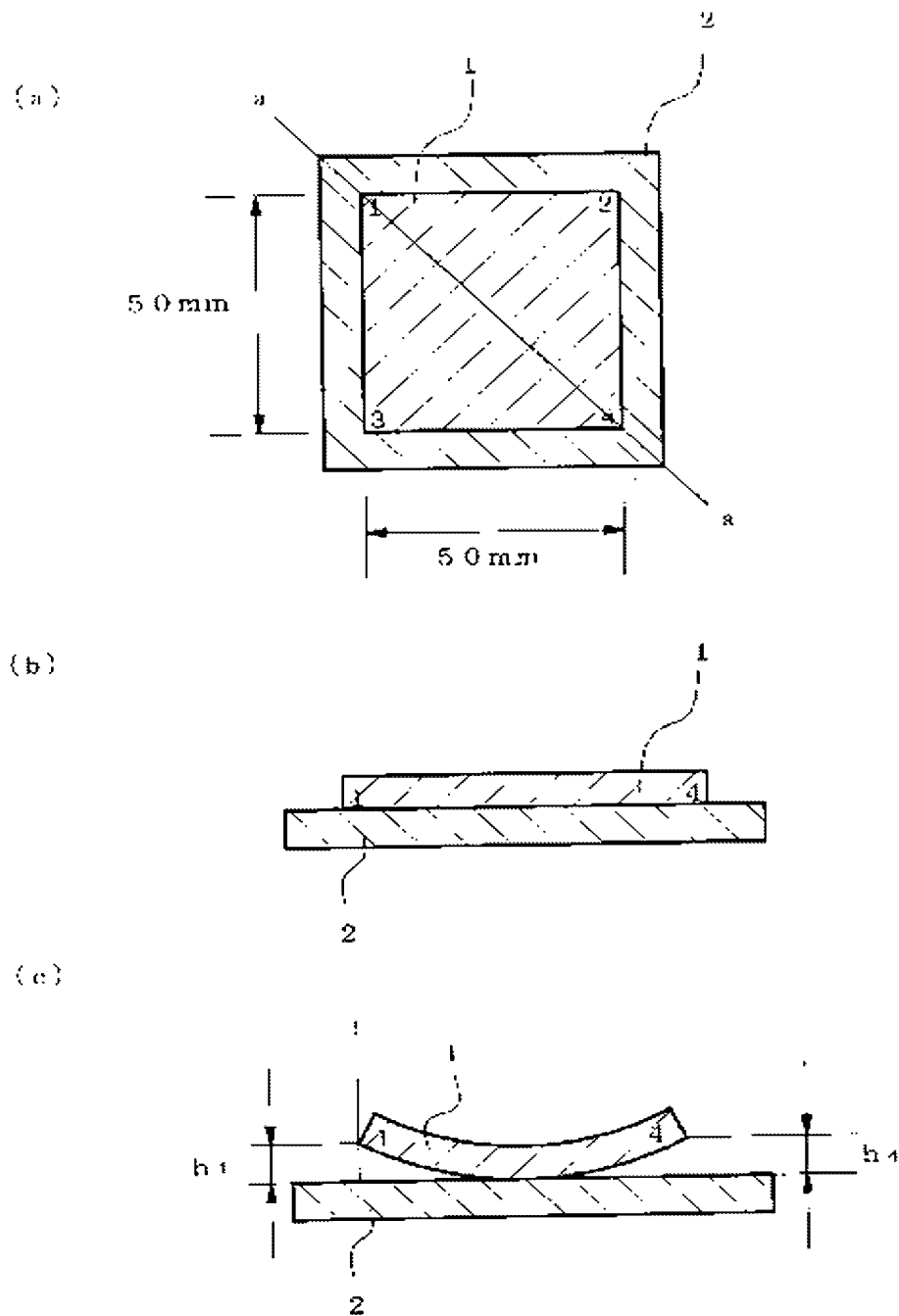
$$\text{式2; } 0 \leq A_{im} \leq 15$$

$$\text{式3; } 0 \leq B_{im} \leq 15$$

[図1]



[図2]



[図3]

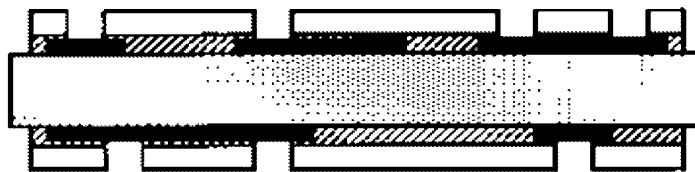
(a) コア基板



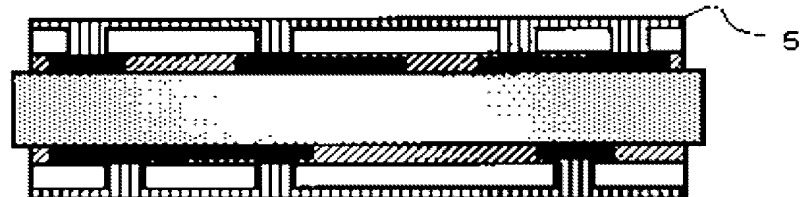
(b) 第一層間絶縁層形成



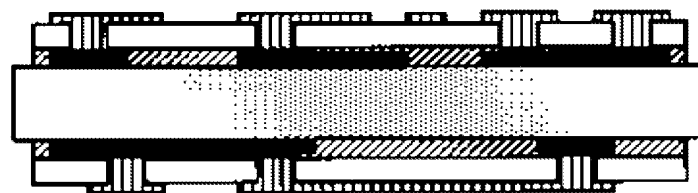
(c) ピア穴開け



(d) ピア・フィルめっき

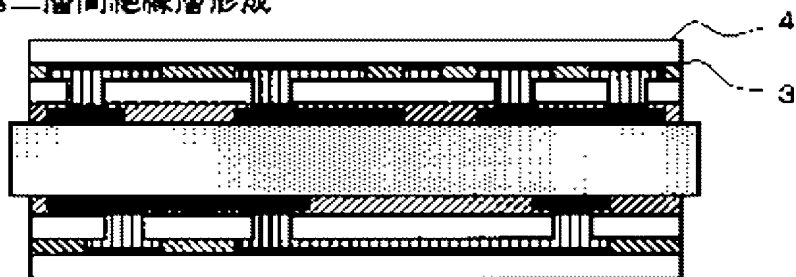


(e) 第一ビルドアップ層パターン形成

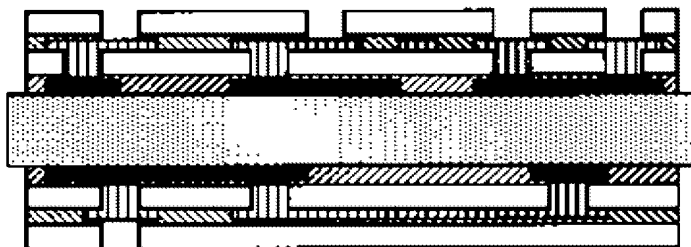


[図4]

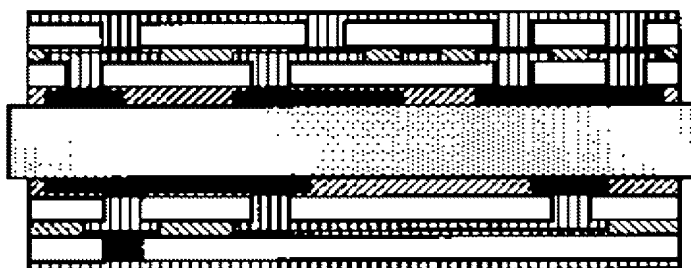
(a) 第二層間絶縁層形成



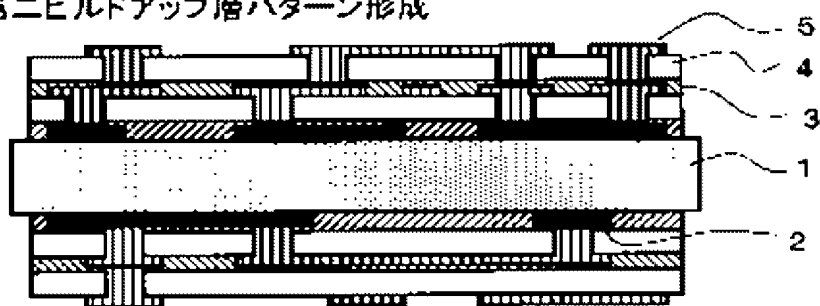
(b) ピア穴開け



(c) ピア・フィルめっき



(d) 第二ビルドアップ層パターン形成



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08G73/22//H05K1/03, C08L79:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08G73/22, H05K1/03, C08L79/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 1997/044182 A1 (Toray Industries, Inc.), 27 November, 1997 (27.11.97), Claims; page 9, line 6 to page 11, line 11; page 19, lines 1 to 8 & EP 844061 A1 Page 6, line 23 to page 7, line 20; page 11, the last line to page 12, line 6 & JP 09-542003 A & CN 1198127 A & DE 69709298 E & KR 99029095 A & TW 354286 A & US 5969080 A	5, 7-9, 11, 12 1-4, 6, 10
X Y	JP 2000-085007 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Claims; page 3, Par. No. [0018]; page 5, Par. Nos. [0048], [0052] (Family: none)	5, 7-9, 11, 12 1-4, 6, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2005 (09.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-355832 A (Central Glass Co., Ltd.), 10 December, 2002 (10.12.02), Claims; pages 5 to 6; Par. Nos. [0025] to [0027]; page 6, Par. No. [0036] & EP 1232851 A2 Column 6, Par. No. [0021] to column 7, Par. No. [0024]; columns 8 to 9, Par. No. [0033] & US 2002/0123610 A1	5, 7-9, 11, 12 1-4, 6, 10
Y	JP 06-056992 A (Unitika Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Claims (Family: none)	1-4, 6, 10
Y	JP 11-504369 A (The Dow Chemical Co.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims & WO 1996/034033 A1 & EP 822954 A1 & AU 9655720 A & KR 99008012 A & US 5741585 A	1-4, 6, 10
Y	JP 11-505184 A (The Dow Chemical Co.), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims & WO 1996/036204 A1 & EP 826294 A1 & CN 1183887 A & KR 99008383 A & MX 9708604 A1 & PH 31805 A & US 5670262 A	1-4, 6, 10
Y	JP 05-237928 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 17 September, 1993 (17.09.93), Claims & US 5324475 A	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019528

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Although only the matter apparently common to claims 1, 5, 7 and 11 drafted in independent form is the constitution of polyimide film obtained by reacting an aromatic diamine with an aromatic tetracarboxylic acid anhydride, this constitution is not novel. Further, even if it is taken into account that examples of polyimides including specified benzoxazole structures are disclosed in the description, it appears that what is common to the inventions of these claims is limited to a narrow constitution analogous to the above examples. Consequently, in comparison of all technologies covered by these claims, it does not appear that there is a novel matter common thereto. (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019528

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Moreover, it does not appear that the constitutions of these claims are matters having been recognized as being closely related with each other by persons skilled in the art to which the invention pertains at the time of filing of this application. Therefore, these invention groups, because of not being in relationship sharing special technical features under PCT Rule 13.2, cannot be stated as being a group of inventions linked with each other so as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

I n t. C l⁷ C 0 8 J 5 / 1 8 C 0 8 G 7 3 / 2 2 // H 0 5 K 1 / 0 3 C 0 8 L 7 9 : 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

I n t. C l⁷ C 0 8 J 5 / 1 8 C 0 8 G 7 3 / 2 2 H 0 5 K 1 / 0 3 C 0 8 L 7 9 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国实用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使⽤した電⼦データベース（データベースの名称、調査に使⽤した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 1997/044182 A1 (東レ株式会社) 1997. 1 1, 27, 特許請求の範囲, 第9頁第6行—第11頁第11行, 第 19頁第1—8行&EP 844061 A1, 第6頁第23行—第 7頁第20行, 第11頁末行—第12頁第6行&JP 09-54 2003 A&CN 1198127 A&DE 69709298 E&KR 99029095 A&TW 354286 A&US 5 969080 A	5, 7-9, 11, 12 1-4, 6, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「○」日頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の目の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 02. 2005

国際調査報告の発送日

01. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 宏樹

4 J

9 2 7 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2000-085007 A (東レ・デュポン株式会社) 2000.03.28, 特許請求の範囲, 第3頁【0018】, 第5頁【0048】, 【0052】 (ファミリーなし)	5, 7-9, 11, 12 1-4, 6, 10
X Y	J P 2002-355832 A (セントラル硝子株式会社) 2002.12.10, 特許請求の範囲, 第5-6頁【0025】-【0027】, 第6頁【0036】&EP 1232851 A2, 第6欄【0021】-第7欄【0024】, 第8-9欄【0033】&US 2002/0123610 A1	5, 7-9, 11, 12 1-4, 6, 10
Y	J P 06-056992 A (ユニチカ株式会社) 1994.03.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6, 10
Y	J P 11-504369 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1999.04.20, 特許請求の範囲&WO 1996/034033 A1&EP 822954 A1&AU 9655720 A&KR 99008012 A&US 5741585 A	1-4, 6, 10
Y	J P 11-505184 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1999.05.18, 特許請求の範囲&WO 1996/036204 A1&EP 826294 A1&CN 1183887 A&KR 99008383 A&MX 9708604 A1&PH 31805 A&US 5670262 A	1-4, 6, 10
A	J P 05-237928 A (東レ・デュポン株式会社) 1993.09.17, 特許請求の範囲&US 5324475 A	1-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

独立形式で記載された請求項1, 5, 7及び11の間で共通することが明らかな事項は、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドフィルムの構成のみであるが、これは新規な構成ではない。また、明細書に特定のベンゾオキサゾール構造を含むポリイミドの実施例が開示されている点を考慮しても、前記各請求項に係る発明に共通するのは前記実施例に類する狭い範囲の構成に限られると考えられるので、各請求項の記載に包含される技術全般を比較した場合に、それらに共通する新規な事項存在するとは認められない。そして、上記各請求項の構成が、本出願時に密接な関連性があるものとして当業者に認識されていた事項であるとも認められない。よって、上記各発明群は、PCT規則13.2の特別な技術的特徴を共有する関係にないので、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とは言えない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。